

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-355832

(43)Date of publication of application : 10.12.2002

(51)Int.Cl.

B29C 41/12
B29C 41/46
C08J 5/00
G02B 1/04
// B29K 79:00
B29L 7:00
C08L 79:08

(21)Application number : 2002-042127

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.2002

(72)Inventor : MOROI NAGAHIRO
NANAI HIDETOSHI
YAMAMOTO YUJI
SAKAGUCHI SHIGEKI

(30)Priority

Priority number : 2001043076
2001086839

Priority date : 20.02.2001
26.03.2001

Priority country : JP
JP

(54) METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide plate which is free from swelling and warpage by the generation of stress and has enough strength to have a self-supporting property and high surface smoothness.

SOLUTION: A polyimide precursor solution or a polyimide solution is cast on the surface of a support. Part of a solvent contained in the solution is removed by heating the solution at a temperature equal to or below the boiling point of the solvent to obtain a plate impregnated with the solvent which comprises the polyimide precursor or the polyimide and has a self-supporting property. The obtained plate is peeled off from the support, and the separated plate is heated at a temperature which is at least the boiling point of the solvent and not exceeding the substantial decomposition temperature of the polyimide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision, of rejection]
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-355832
(P2002-355832A)

(43) 公開日 平成14年12月10日 (2002. 12. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 2 9 C 41/12		B 2 9 C 41/12	4 F 0 7 1
41/46		41/46	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/00	C F G	C 0 8 J 5/00	C F G
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-42127 (P2002-42127)

(22) 出願日 平成14年 2 月19日 (2002. 2. 19)

(31) 優先権主張番号 特願2001-43076 (P2001-43076)

(32) 優先日 平成13年 2 月20日 (2001. 2. 20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-86839 (P2001-86839)

(32) 優先日 平成13年 3 月26日 (2001. 3. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 諸井 長広

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 七井 秀寿

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド板状体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 泡ふくれや、応力発生によるそりのない、自己支持性を有するのに十分な強度を有する、表面平滑性の高いポリイミド板状体を提供する。

【解決手段】 ポリイミド前駆体溶液またはポリイミド溶液を支持体表面にキャストし、該溶液に含まれる溶媒の沸点以下の温度で溶媒を一部除去して、ポリイミド前駆体またはポリイミドからなる自己支持性を有する含溶媒板状体とし、得られた含溶媒板状体を支持体から剥離させ、剥離された含溶媒板状体を溶媒の沸点以上且つポリイミドの実質的な分解温度以下に加熱する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ポリイミド板状体の製造方法であって、

- ①ポリイミド前駆体溶液、または、ポリイミド溶液を、支持体表面にキャストし、
②該溶液に含まれる溶媒の沸点以下の温度で、溶媒を一部蒸発させ除去し、ポリイミド前駆体またはポリイミドからなる、自己支持性を有する含溶媒板状体とし、
③得られた含溶媒板状体を支持体から剥離するが、支持体表面と接していた含溶媒板状体の、表面の含有溶媒量 (A) と、支持体表面と接していなかった含溶媒板状体の、表面の含有溶媒量 (B) の差 (A-B) が、2~10 重量%のものであり、
④剥離した含溶媒板状体を溶媒の沸点以上、且つポリイミドの実質的な分解温度以下に、加熱することからなるポリイミド板状体の製造方法。

【請求項 2】含溶媒板状体が板状体全重量に対して、5~50%の溶媒を含有する請求項 1 記載のポリイミド板状体の製造方法。

【請求項 3】前記④において含溶媒板状体を枠体に固定して加熱することを特徴とする請求項 1 記載のポリイミド板状体の製造方法。

【請求項 4】前記④においての加熱は、300~500℃で行うことを特徴とする請求項 1 記載のポリイミド板状体の製造方法。

【請求項 5】ポリイミド板状体の物性が、ヤング率が 2 GPa 以上、50℃から 300℃の平均熱膨張係数が 60 ppm 以上、ガラス転移温度が 300℃以上、表面粗さが 50 nm 以下である請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載の方法によって得られた、ポリイミド板状体。

【請求項 6】請求項 5 記載のポリイミド板状体を支持体とする光部品、電子部品、光電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミド板状体の製造方法に関し、特に光部品、電子部品または光電子部品の基板として使用されるポリイミド板状体の製造方法、および、該方法によって得られた、十分な強度と、表面平滑性を有するポリイミド板状体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光導波路材料には、光損失が小さいこと、光導波路作製工程が容易であること、コアとクラッドの屈折率制御性、あるいは耐熱性などが要求される。これまでに光導波路材料として最も検討されてきているのが石英系材料である。しかしながら光導波路作製に長時間を要すること、高温加熱が必要なこと、また、大面積化が困難である等の製造上の問題がある。

【0003】これに対し、近年、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリシロキサン、ポリイミド

など高分子系材料が注目され、光導波路材料への適用が報告されている。

【0004】ポリメチルメタクリレートは低い温度で光導波路形成が可能であり、低価格が期待できるなどの長所がある一方、耐熱性、耐湿性に劣るという欠点がある。一方、ポリイミドはプラスチックの中でも最も耐熱性に優れているが、従来のポリイミドは光透過性に劣るという問題があった。

【0005】しかしながら、特開平3-72528号公報で光透過性に優れたフッ素化ポリイミド、さらに特開平4-8734号公報ではこのフッ素化ポリイミドを共重合することにより、例えば、光導波路の形成に必要な屈折率制御が可能であることが示されている。また、このフッ素化ポリイミドを用いた光導波路については特開平4-9807号公報、特開平4-235505号公報、特開平4-235506号公報などに開示されている。

【0006】このように光透過性に優れたポリイミドで耐熱性に優れたプラスチック光導波路が実現されている。しかしながら、ポリイミド光導波路においても幾つかの問題がある。例えば複屈折を生じるということである。このポリイミド導波路に複屈折が生じる原因は内部に残留する応力に起因しており、応力発生原因は基板とポリイミドの熱膨張係数の相違によるものであることは公知である。そこで、基板の熱膨張係数とポリイミドの熱膨張係数を合わせることで、すなわち、基板としてポリイミド基板を用いることにより低複屈折ポリイミド膜が実現できることが特開平9-015608号公報で示されている。しかしながら、従来、このようなポリイミド基板について知られてはいるが、これらは表面粗さが大きく、この基板上に作製したポリイミド導波路は光を通しにくく光損失が大きく、光学用に適していないという欠点があった。そこで、従来のポリイミド基板を光学用に使用するには、表面を研磨する必要があること、また、容易に研磨するにはポリイミド成形体上に研磨が容易な膜を形成し、研磨することが特開平11-023870号公報で示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ポリイミド基板の製造法として、ポリイミドフィルムの積層による方法が挙げられるが、ポリイミドフィルムの積層には特開平11-262985号公報に示されるように、アクリル樹脂系接着剤またはエポキシ樹脂系接着剤などの接着剤が必要であり、ポリイミド本来の特性、すなわち、耐熱性が損なわれ、熱膨張係数が変動することになる。また、積層するフィルムを工業的に製造するには大がかりな装置を必要とし、フィルム厚みの調整も困難である等の問題点がある。

【0008】一方、特開平10-45918号公報、特開平11-302380号公報はポリイミド粉末からポリイミドの成形体を形成する方法を開示しているが、粉末の粒子径が表面

凹凸に影響することから、ポリイミド粉末からでは、表面平滑性の高い基板を得ることは難しく、上述のように研磨等の処理を実施する必要がある。

【0009】本発明は、従来のポリイミド板状体の作成方法における上述の問題点を解消し、ポリイミド本来の耐熱性と強度、その上に光導波路を作成するに十分な平滑度を持った、ポリイミド板状体を、提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討をすすめたところ、キャスト法によるポリイミド板状体の製造において、脱溶媒による泡ふくれや、応力発生によるそりのない、自己支持性を有するのに十分な強度と板厚を有する、表面平滑性の高い、ポリイミド板状体を安定的に製造できることを見だし、本発明に到達した。

【0011】すなわち、本発明は、①ポリイミド前駆体溶液またはポリイミド溶液を支持体表面にキャストし、②該溶液に含まれる溶媒の沸点以下の温度で加熱、および／または、減圧することにより、溶媒を一部蒸発させ除去し、含溶媒板状体が板状体全重量に対して、好ましくは、5～50重量%の溶媒を含有するポリイミド前駆体、またはポリイミドからなる、自己支持性を有する含溶媒板状体とし、③得られた含溶媒板状体を支持体から剥離し、④剥離された含溶媒板状体を溶媒の沸点以上、且つポリイミドの実質的な分解温度以下に加熱し、ポリイミド板状体を製造する方法である。溶媒を一部蒸発させ除去した時、支持体表面と接していた含溶媒板状体の表面の、含有溶媒量（A）と、支持体表面と接していなかった含溶媒板状体の表面の含有溶媒量（B）の差（A-B）が2～10重量%であることを特徴とする。また、含溶媒板状体を枠体に固定して300～500℃で加熱することが好ましい。

【0012】本発明によれば、自己支持性を有するのに十分な強度を持ち、表面平滑性が高く、その物性が、ヤング率が2GPa以上、50℃から300℃の平均熱膨張係数が60ppm以上、ガラス転移温度が300℃以上、表面粗さが100nm以下となる、従来、キャスト法では製造困難であった、150μm以上の板厚のポリイミド板状体を安定的に製造することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の方法において、予め調製したポリイミド前駆体溶液またはポリイミド溶液を支持体表面にキャストし、該溶液に含まれる溶媒の沸点以下の温度で加熱、および／または、減圧することにより、溶媒を一部除去して、ポリイミド前駆体またはポリイミドからなる自己支持性を有する含溶媒板状体とする。ポリイミド前駆体溶液またはポリイミド溶液は、公知の方法に従って、溶媒中で実質的に等モルのテトラカルボン酸成分とジアミン成分を、混合／縮重合反応させること

により合成される。ここで、ポリイミド前駆体溶液とは、ポリアミド酸、またはその誘導体、それらの混合物、または、それらに、一部ポリイミド化したものを含むものを溶媒に溶解したものを言う。必要に応じて100～250℃程度に加熱すること、および／またはジシクロヘキシルカルボジイミドなどの閉環剤、さらにピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾールなどの閉環触媒を適宜添加して閉環させることで、（ポリイミド前駆体をポリイミドとすることができ。テトラカルボン酸成分としては、テトラカルボン酸並びにその誘導体である酸無水物、酸塩化物、エステル化物等が使用され、ジアミン成分としては、ジアミンまたはジイソシアネート化合物等が使用される。

【0014】上記のテトラカルボン酸成分は特に限定されないが、次に例示するテトラカルボン酸、並びにその誘導体である酸無水物、酸塩化物、エステル化物が例示できる。

【0015】ピロメリット酸、（トリフルオロメチル）ピロメリット酸、ジ（トリフルオロメチル）ピロメリット酸、ジ（ヘプタフルオロプロピル）ピロメリット酸、ペンタフルオロエチルピロメリット酸、ビス〔3、5-ジ（トリフルオロメチル）フェノキシ〕ピロメリット酸、2，3，3'，4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3，3'，4，4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3，3'，4，4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、2，3'，3，4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3，3'，4，4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2，3，6，7-テトラカルボキシナフタレン、1，4，5，7-テトラカルボキシナフタレン、1，4，5，6-テトラカルボキシナフタレン、3，3'，4，4'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3，3'，4，4'-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2，2'-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）プロパン、2，2'-ビス（3，4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、5，5'-ビス（トリフルオロメチル）-3，3'，4，4'-テトラカルボキシビフェニル、2，2'，5，5'-テトラキス（トリフルオロメチル）-3，3'，4，4'-テトラカルボキシビフェニル、5，5'-ビス（トリフルオロメチル）-3，3'，4，4'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、5，5'-ビス（トリフルオロメチル）-3，3'，4，4'-テトラカルボキシベンゾフェノン、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕ベンゼン、ビス〔（トリフルオロメチル）ジカルボキシフェノキシ〕（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（ジカルボキシフェノキシ）（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（ジカルボキシフェノキシ）ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ビス（ジカルボキシフェノキシ）テトラキス（トリフルオロメチル）ベンゼン、3，4，9，10-テトラカルボキシペリレン、

2, 2-ビス {4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} プロパン、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス {4- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ビフェニル、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノキシ } ジフェニルエーテル、ビス (ジカルボキシフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) テトラメチルジシロキサン、ジフルオロピロメリット酸、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) オクタフルオロビフェニルなどである。

【0016】また、上記のジアミン成分としては、例えば次のジアミン、または、そのジイソシアネート誘導体等が使用される。

【0017】m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、2, 4-ジアミノデュレン、4- (1H, 1H, 11H-エICOSAフルオロウンデカノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-ブタノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-ヘプタノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H-パーフルオロ-1-オクタノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4-ペンタフルオロフェノキシ-1, 3-ジアミノベンゼン、4- (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (4-フルオロフェノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H, 2H, 2H, -パーフルオロ-1-ヘキサノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、4- (1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-ドデカノキシ) -1, 3-ジアミノベンゼン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノベンゾトリフルオリド、ビス (トリフルオロメチル) フェニレンジアミン、ジアミノテトラ (トリフルオロメチル) ベンゼン、ジアミノ (ペンタフルオロエチル) ベンゼン、2, 5-ジアミノ (パーフルオロヘキシル) ベンゼン、2, 5-ジアミノ (パーフルオロブチル) ベンゼン、ベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3'-ジアセチルベンジジン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、オクタフルオロベンジジン、3,

3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス (p-アミノフェニル) プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 2-ビス (アニリノ) エタン、2, 2-ビス (p-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス (アニリノ) ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (アニリノ) オクタフルオロブタン、1, 5-ビス (アニリノ) デカフルオロペンタン、1, 7-ビス (アニリノ) テトラデカフルオロヘプタン、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-p-テルフェニル、1, 4-ビス (p-アミノフェニル) ベンゼン、p-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) テトラキス (トリフルオロメチル) ベンゼン、4, 4'-ジアミノ-p-クオーターフェニル、4, 4'-ビス (p-アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2-ビス {4- (p-アミノフェノキシ) フェニル} プロパン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシフェニル) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (3-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (2-アミノフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジメチルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) -3, 5-ジトリフルオロメチルフェニル} ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス (3-アミノ-5-トリフルオロメチルフェノキシ) ジフェニルスルホン、2, 2-ビス {4- (4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、ビス { (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ } ビフェニル、ビス [{ (トリフルオロメチル) アミノフェノキシ } フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ジアミノアントラキノン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、ビス

[{ 2 - (アミノフェノキシ) フェニル } ヘキサフルオロイソプロピル] ベンゼン、ビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) エーテル、ビス (2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - アミノフェニル) スルフィド、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 4 - ビス (3 - アミノプロピルジメチルシリル) ベンゼン、ビス (4 - アミノフェニル) ジエチルシラン、1, 3 - ジアミノテトラフルオロベンゼン、1, 4 - ジアミノテトラフルオロベンゼン、4, 4' - ビス (テトラフルオロアミノフェノキシ) オクタフルオロビフェニル等がある。

【0018】上記の溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルスルホキシド、スルホラン、m - クレゾール、p - クレゾール、3 - クロロフェノール、4 - クロロフェノール、γ - ブチロラクトン、γ - バレロラクトン、δ - バレロラクトン、γ - カプロラクトン、ε - カプロラクトン、α - メチル - γ - ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、トリエチレングリコール、アセトフェノン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノンなどが挙げられる。

【0019】本発明の製造方法にかかるポリイミド前駆体溶液またはポリイミド溶液の溶質濃度は、ポリイミド前駆体のイミド化率により異なるが、50%重量以下であり、40重量%以下が好ましい。また、粘度もポリイミド前駆体のイミド化率により異なるが、100~20,000センチポイズ程度とするのが好ましい。

【0020】ポリイミド前駆体溶液またはポリイミド溶液をキャストする支持体は、溶液に含まれる溶媒の沸点よりも若干高い温度において変形、破損、溶融、溶解等しない材質であればよく、ガラス、珪瑯、セラミックス、無機化合物結晶、シリコン、鉄、ニッケル、ステンレス鋼など、または、表面をこれらの材質で覆った耐熱性材料からなる、平滑な板状体が好適に使用される。また、ガラスシャーレ、鉄、珪瑯およびステンレス鋼製のバット等も使用できる。

【0021】キャスト方法としては特に限定されず、スピンコート法、ドクターブレード法、ロールコーター法等が挙げられる。キャスト層の厚みは製造するポリイミド板状体の厚みに応じて、任意に設定することができる。

【0022】ポリイミド前駆体溶液、またはポリイミド溶液を支持体表面上にキャストする際には、層が不定形に広がらないように枠体、堰堤等を設けてもよい。なお、この枠体、堰堤等はキャスト時のみならず、前記②の工程中においても設けておいてよい。

【0023】キャストされたポリイミド前駆体溶液、または、ポリイミド溶液は、該溶液に含まれる溶媒の沸点以下の温度で加熱、および/または、減圧により溶媒を

一部除去する。溶媒のかかる処理を溶媒の沸点以上で行うと、得られるポリイミド前駆体、またはポリイミドからなる板状体に、泡ふくれや剥離後のそりが発生するため、避けなければならない。加熱においては、徐々に、または段階的に温度を上げてよい。昇温速度を遅くすること、および段階的に加熱することにより、溶媒の除去速度を制御でき、溶媒の急激な除去にともなう泡ふくれ、クラックの発生を回避することができる。昇温速度としては、好ましくは5℃/min以下、さらに好ましくは3℃/min以下である。得られるポリイミド前駆体、またはポリイミドからなる板状体の厚さが厚くなるほど昇温速度を遅くすることが好ましい。

【0024】加熱の熱源は特に限定されないが、例えば温風循環乾燥機 (オープン) 等による加熱が好適である。また、溶媒除去の過程において、ポリイミド前駆体溶液またはポリイミド溶液をキャストした支持体は水平性を高くして設置することが好ましく、また、均一な板厚を得るために、溶媒除去は無風下で行うことがより好ましい。

【0025】本発明の方法にかかる処理により溶媒が一部除去され、またはイミド化が進んだことにより、ポリイミド前駆体溶液またはポリイミド溶液は、ポリイミド前駆体、および/または、ポリイミドからなる自己支持性を有する含溶媒板状体となる。含溶媒板状体の表面の含有溶媒量については以下の範囲とする。すなわち、前記②の工程において、作製に使用した支持体表面と接していた含溶媒板状体の表面の含有溶媒量 (A) と、作製に使用した支持体表面と接していなかった含溶媒板状体の表面の含有溶媒量 (B) の差 (A - B) が2~10重量%であることが好ましい。差 (A - B) が2重量%以下では、含溶媒板状体に泡ふくれが発生しやすく、泡ふくれ発生回避には溶媒除去に長時間を有するなど工業的製造には不適當である。また、10重量%以上では、上記③の工程において、含溶媒板状体を支持体から剥離した際、両表面における溶媒除去時に発生する応力差が大きく、含溶媒板状体が大きくカールしてしまう現象が生じるとともに、枠体への取り付け時に折れが発生することがあり、生産効率および作業性の低下することがあり好ましくない。

【0026】なお、ここで、含溶媒板状体の表面の含有溶媒量とは、板状体表面より、50μmの深さまでサンプルを取り、以下に述べる熱重量分析において測定されるものを言い、サンプル全重量に対する、重量減少量の割合のことである。

【0027】含溶媒板状体の、含溶媒板状体全重量に対する含有溶媒量は、50重量%以下であり、より好ましくは40重量%以下である。含有溶媒量が50重量%を超えると、機械的強度、自己支持性が低下し、支持体からの剥離が困難となるなど作業上問題が生じるため好ましくない。また、含有溶媒量は5重量%以上であり、よ

10

20

30

40

50

り好ましくは10重量%以上である。含有溶媒量が、5重量%未満であると、含溶媒板状体に泡ふくれが発生しやすく、泡ふくれ発生回避には、溶媒除去に長時間を有するなど、工業的製造には不適當である。また、場合によっては、支持体から剥離した際に、含溶媒板状体が大きくカールしてしまう現象が生じるとともに、枠体への取り付け時に折れが発生することがあり、生産効率および作業性の低下することがあり好ましくない。

【0028】なお、本明細書で述べている含有溶媒量とは、熱重量分析において測定される、25~300℃の範囲における重量減少量の割合の数値を言っている。

【0029】本発明の方法における前記③の工程は、前記②の工程で得られた自己支持性を有する含溶媒板状体を支持体から剥離する工程であり、この工程を容易にするために、キャストする支持体表面にあらかじめ、剥離剤をスプレー等により塗布しておくのが好ましい。剥離剤としては、フッ素系のものを使用することがより好ましい。

【0030】本発明の方法における前記④の工程は、剥離された含溶媒板状体を、溶媒の沸点以上、且つポリイミドの実質的な分解温度以下に加熱することからなっている。含溶媒板状体を加熱することによりポリイミド前駆体をポリイミドとすると同時に、残存していた溶媒を実質的に完全に除去する工程である。沸点温度での処理では、溶媒の実質的な完全除去には長時間を要し実用的ではないので、より高い温度で行うのが实际的である。

【0031】したがって、この温度は常圧での処理において、300℃以上が好ましく、350℃以上がより好ましい。減圧下または加圧下においては、それによって変化する沸点を考慮し、好適な温度で実施する。また、ポリイミドのガラス転移点以上の温度にて熱処理することにより、イミド環の分子間配向が抑制され、ポリイミド本来の物性を発現することが予想できる。

【0032】加熱においては、徐々に、または段階的に温度を上げてよい。昇温速度を遅くすること、および段階的に加熱することにより、含溶媒板状体中の溶媒の除去速度を制御でき、溶媒の急激な除去にともなう泡ふくれ、クラックの発生を回避することができる。昇温速度としては、好ましくは5℃/min以下、さらに好ましくは3℃/min以下である。加熱の熱源は特に限定されないが、例えば、温風循環乾燥機（オープン）等による加熱が好適である。

【0033】かかる工程を行う際には、含溶媒板状体を枠体に固定し、両面は支持体等と接触させず、自由空間で、引っ張り荷重をかけておくのが好ましい。この引っ張り加重は5~50kPaであることが好適である。これ未満では得られるポリイミド基板の平坦性が悪く、これを越えると、板状体のちぎれ、変形等が発生し、好ましくない。

【0034】本発明の方法で得られるポリイミド板状体

の平坦性を向上させるため、前記③の工程にて得られた含溶媒板状体をロールコーター等による押し出し成形、あるいはプレス成形に付した後、④の熱処理を行うことも可能である。また、④の工程の後にプレス成形を実施することも可能である。

【0035】本発明に於いて、ポリイミド板状体は、1枚1枚パッチ式に製造してもよいが、生産性向上のためローラー等を使用し、連続的に製造できることは言うまでもない。

【0036】本発明にかかるポリイミド板状体は、ポリイミドからなる板状体であって、光部品、電子部品、光電子部品などの基板として使用される。また、V溝基板等の部材にも適用することができる。したがって、使用される面積サイズにおいて自己支持性を有することが必要である。厚さは、面積サイズにも依るが、余り厚いものは必要とされることは少なく、10mm以下であり、通常2mm以下、より好ましくは1mm以下である。また、薄いものは支持体として強度が不足するため150μm以上、好ましくは250μm以上であり、この厚さにおいては、導波路作製工程における安定性、作業性の観点からヤング率が通常2GPa以上であって、より好ましくは4GPa以上である。2GPa未満では自己保持性が低く導波路作製工程において変形しやすく不適當である。

【0037】また、本発明の製造法により作製したポリイミド板状体は、ポリイミド光導波路に好適に使用することができる。現在用いられている光導波路用フッ素化ポリイミドとしては、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物（以下6FDAと略記する）と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアニミノビフェニル（以下TFDBと略記する）から製造されるフッ素化ポリイミド（以下6FDA/TFDBと略記する）、6FDAと4, 4'-オキシジアニリン（以下ODAと略記する）から製造されるフッ素化ポリイミド（以下6FDA/ODAと略記する）、及び6FDAとTFDB、ODAの共重合体などである。ちなみに、6FDA/TFDBの熱膨張係数は82ppm、6FDA/ODAは61ppmである。従って、複屈折を低減するにはこれらの近傍の熱膨張係数を有する必要がある。このことより、ポリイミド板状体の50℃から300℃の平均熱膨張係数を60ppm以上と限定した。

【0038】また、ポリイミド光導波路はポリイミド膜の安定性から考えて通常300℃以上の温度で作製している。従って、これに使用する光学用ポリイミド基板は、300℃の温度に耐える必要がある。よって、300℃で熱分解しないことは言うに及ばず、ガラス転移温度が300℃以上である必要がある。

【0039】従来のポリイミド基板は表面粗さが大きく、この基板上に作製したポリイミド導波路は光を通し

にくく光損失が大きく、光学用に適していないという欠点があった。このため、ポリイミド板状体の表面粗さは50nm以下であることが好ましく、さらに10nm以下にすることがより好ましい。

【0040】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。猶、表面粗さは触針式表面粗さ計（KLA-Tencor社製TENCOR P-10）を用いて、ポリイミド板状体の表面を測定長さ3mm、測定針加重 10 25mg、Raモードで測定した。

【0041】〔調製例1〕三ツロフラスコに2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物（以下6FDAと略する）88.8g

(0.2mol)と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアニソビフェニル（以下TFDBと略する）64.0g (0.2mol)及びN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)696.0gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌し、濃度 20 15%、粘度180ポイズのポリアミド酸溶液（以下6FDA/TFDBポリアミド酸溶液と略する）を得た。

【0042】〔調製例2〕三ツロフラスコに6FDA88.8g (0.2mol)、TFDB44.8g (0.14mol)、4, 4'-オキシジアニリン（以下ODAと略する）12.0g (0.06mol)及びN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)825.6gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で3日間攪拌し、濃度 30 15%、粘度160ポイズのポリアミド酸溶液（以下6FDA/TFDB/ODAポリアミド酸溶液と略する）を得た。

【0043】〔調製例3〕三ツロフラスコに6FDA88.8g (0.2mol)とTFDB64.0g (0.2mol)及びγ-ブチロラクトン356.5gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、オイルバスを用いて 40 170℃で6時間攪拌し、濃度30%、粘度50ポイズのポリイミド溶液（以下6FDA/TFDBポリイミド溶液と略する）を得た。

【0044】〔実施例1〕6FDA/TFDBポリアミド酸溶液15gを、あらかじめ剥離剤を塗布しておいた20cm角のガラス板上にアプリケーションを用いてキャストした。キャスト後、オープンにて70℃2時間、150℃2時間の加熱を行い、溶媒を一部除去した。その後、含溶媒板状体を支持体から剥離した。この際、含溶媒板状体に大きなカールは発生しなかった。この含溶媒板状体について、支持体表面に接していた表面と接していなかった表面の含有溶媒量を測定したところ、それぞれ 40 18重量%、13重量%であった。

【0045】引き続き、得られた含溶媒板状体を枠体に固定し、オープンにて200℃2時間、380℃2時間の熱処理をおこない、溶媒を実質的に完全に除去し 50

た。このポリイミド板状体は厚さは150μmであり、ヤング率が4GPa、熱膨張係数は78ppm、ガラス転移温度は325℃、表面粗さは4nm以下であった。なお、このポリイミド板状体に泡ふくれ、ソリ発生は認められなかった。

【0046】〔実施例2〕実施例1により得られた、ポリイミド板状体を用いて光導波路を作製した。まず、6FDA/TFDBポリアミド酸溶液をこのポリイミド板状体上にスピコートし、70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、更に350℃で1時間加熱してイミド化を行い、厚さ15μmのアンダークラッドを形成した。次にこの基板上に6FDA/TFDB/ODAポリアミド酸溶液をスピコートし、上記と同条件にて加熱し、コア層を形成した。このコア層をフォトリソグラフィ、ドライエッチングにより長さ70mm、幅8μm、高さ8μmの直線コアパターンを形成した。次にこの基板上に6FDA/TFDBポリアミド酸溶液をアンダークラッドを形成したのと同条件にて厚さ15μmのオーバークラッドを形成した。作製した導波路に 1. 3μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定したところ、0.6dB/cmであり、光導波路として好適なものが得られた。

【0047】〔実施例3〕6FDA/TFDBポリイミド溶液50gを、あらかじめ剥離剤を塗布しておいた20cm角のガラス板上にアプリケーションを用いてキャストした。キャスト後、オープンにて70℃2時間、150℃2時間の熱処理を行い、溶媒を一部除去した。その後、含溶媒板状体を支持体から剥離した。この際、含溶媒板状体に大きなカールは発生しなかった。この含溶媒板状体について、支持体表面に接していた表面と接していなかった表面の含有溶媒量を測定したところ、それぞれ 30 22重量%、16重量%であった。

【0048】引き続き、得られた含溶媒板状体を枠体に固定し、オープンにて200℃で2時間加熱後、380℃2時間の加熱をおこない、溶媒を実質的に完全に除去した。この時、各、加熱温度への昇温速度は3℃/minで実施した。このポリイミド板状体は厚さは550μmであり、ヤング率が4.5GPa、熱膨張係数は78ppm、ガラス転移温度は325℃、表面粗さは4nm以下であった。なお、このポリイミド板状体に泡ふくれ、ソリ発生は認められなかった。

【0049】〔実施例4〕実施例3により得られたポリイミド板状体を用いて光導波路を作製した。まず、6FDA/TFDBポリアミド酸溶液をこのポリイミド板状体上にスピコートし、70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、更に350℃で1時間加熱イミド化を行い、厚さ15μmのアンダークラッドを形成した。次にこの基板上に6FDA/TFDB/ODAポリアミド酸溶液をスピコートし、上記と同条件にて加熱し、コア層を形成した。このコア層をフォトリソグラ

フィー、ドライエッチングにより長さ70mm、幅8μm、高さ8μmの直線コアパターンを形成した。次にこの基板上に6FDA/TFDBポリアミド酸溶液をアンダークラッドを形成したのと同条件にて厚さ15μmのオーバークラッドを形成した。作製した導波路に1.3μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定したところ、0.5dB/cmであり、光導波路として好適なものが得られた。

【0050】〔実施例5〕6FDA/TFDBポリイミド溶液100gを、あらかじめ剥離剤を塗布しておいた20cm角のガラス板上にアプリケーションを用いてキャストした。キャスト後、オープンにて、室温から150℃に6時間で昇温し、150℃で2時間の熱処理を行い、溶媒を一部除去した。その後、含溶媒板状体を支持体から剥離した。この際、含溶媒板状体に大きなカールは発生しなかった。この含溶媒板状体について、支持体表面に接していた表面と接していなかった表面の含有溶媒量を測定したところ、それぞれ25重量%、18重量%であった。

【0051】引き続いて、得られた含溶媒板状体を枠体に固定し、オープンにて150℃2時間、220℃2時間、380℃2時間の熱処理をおこない、溶媒を実質的に完全に除去した。このポリイミド板状体は厚さは1mmであり、ヤング率が4.3GPa、熱膨張係数は78ppm、ガラス転移温度は325℃、表面粗さは5nm以下であった。なお、このポリイミド板状体に泡ふくれ、ソリ発生は認められなかった。

【0052】〔実施例6〕実施例5により得られたポリイミド板状体を用いて光導波路を作製した。まず、6FDA/TFDBポリアミド酸溶液をこのポリイミド板状体上にスピンコートし、70℃で2時間、160℃で1*

*時間、250℃で30分、更に350℃で1時間加熱イミド化を行い、厚さ15μmのアンダークラッドを形成した。次に、この基板上に6FDA/TFDB/ODAポリアミド酸溶液をスピンコートし、上記と同条件にて加熱し、コア層を形成した。このコア層をフォトリソグラフィ、ドライエッチングにより長さ70mm、幅8μm、高さ8μmの直線コアパターンを形成した。次にこの基板上に6FDA/TFDBポリアミド酸溶液をアンダークラッドを形成したのと同条件にて、厚さ15μmのオーバークラッドを形成した。作製した導波路に1.3μmの光を通してカットバック法で光伝搬損失を測定したところ、0.5dB/cmであり、光導波路として好適なものが得られた。

【0053】〔比較例1〕6FDA/TFDBポリアミド酸溶液50gを、20cm角のガラス板上にアプリケーションを用いてキャストした。キャスト後、オープンにて70℃2時間、210℃2時間の熱処理を行い、溶媒を一部除去した。含溶媒板状体には泡ふくれが発生した。その後、含溶媒板状体を支持体から剥離した。この際、含溶媒板状体は大きくカールした。この含溶媒板状体について、支持体表面に接していた表面と接していなかった表面の含有溶媒量を測定したところ、それぞれ5重量%、4重量%であった。

【0054】引き続いて、得られた含溶媒板状体を枠体に固定することを試みたが、基板のそりが大きく取り付け時に含溶媒板状体に折れが発生した。

【0055】

【発明の効果】本発明の方法によれば、キャスト法により、自己支持性を有するのに十分な強度を有し、泡ふくれ、そりなどのない、光学用に適した表面の平滑なポリイミド板状体が製造できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 79:08

C 0 8 L 79:08

Z

(72)発明者 山本 雄二

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内

Fターム(参考) 4F071 AA60 AE19 AG28 AH13 AH19
BA02 BB01 BB02 BC01 BC03
BC16

(72)発明者 坂口 茂樹

東京都千代田区神田錦町3丁目7-1 セントラル硝子株式会社本社内

4F205 AA40 AG01 AH73 GA06 GB01
GC06 GN22 GN24 GW06